



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 100 29 165 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
A 01 N 43/00  
A 01 N 43/02

DE 100 29 165 A 1

⑯ Aktenzeichen: 100 29 165.1  
⑯ Anmeldetag: 19. 6. 2000  
⑯ Offenlegungstag: 3. 1. 2002

⑰ Anmelder:

Aventis CropScience GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑰ Erfinder:

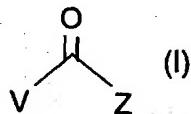
Krause, Hans-Peter, Dr., 65719 Hofheim, DE; Kocur, Jean, Dr., 65719 Hofheim, DE; De Una, Julio Martinez, 65835 Liederbach, DE; Bickers, Udo, Dr., 49835 Wietmarschen, DE; Hacker, Erwin, Dr., 65239 Hochheim, DE; Schnabel, Gerhard, Dr., 63820 Elsenfeld, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Herbizide Mittel

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein herbizides Mittel,  
enthaltend  
A) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I)



worin V ein unsubstituierter oder substituierter Heterocy-  
cylrest oder ein Rest  $-\text{CR}^{\alpha}=\text{CR}^{\beta}\text{R}^{\gamma}$  ist, worin  $\text{R}^{\alpha}$  und  $\text{R}^{\beta}$   
gleich oder verschieden  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$  kohlenstoffhaltige Reste  
sind, die miteinander einen unsubstituierten oder substi-  
tuierten Ring bilden können, und  $\text{R}^{\gamma}\text{OH}$  oder ein  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$   
kohlenstoffhaltiger Rest ist, und Z ein unsubstituierter  
oder substituierter Arylrest ist und

B) eines oder mehrere Tenside, enthaltend als Struktur-  
element mindestens 10 Alkylenoxideinheiten.

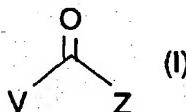
DE 100 29 165 A 1

# DE 100 29 165 A 1

## Beschreibung

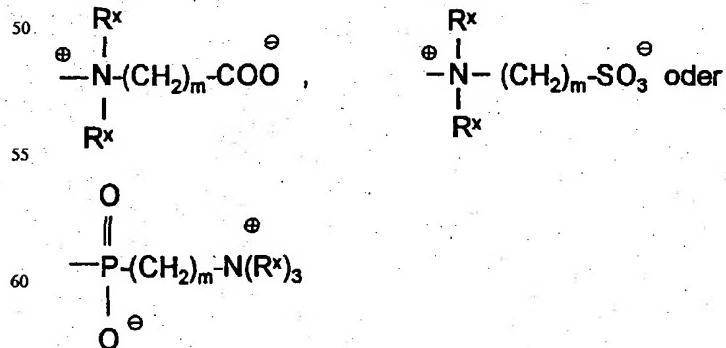
- [0001] Die Erfindung bezieht sich auf das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere betrifft die Erfindung herbizide Mittel mit einem Gehalt an bestimmten herbiziden Verbindungen und speziellen Tensiden, die sich hervorragend zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen eignen.
- [0002] Einige neuere herbizide Wirkstoffe, die die p-Hydroxyphenyl-Pyruvat-Dioxygenase (HPPDO) inhibieren, zeigen sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften und können in sehr kleinen Aufwandmengen gegen ein breites Spektrum von grasartigen und breitblättrigen Unkräutern eingesetzt werden (siehe z. B. M. P. Prisbylla et al., Brighton Crop Protection Conference – Weeds (1993), 731–738).
- [0003] Aus US 5627131 und EP 551650 sind spezielle Mischungen von Herbiziden mit Voraufbaumulern bekannt.
- [0004] Weiterhin ist aus verschiedenen Schriften bekannt, daß Herbiziden aus der Reihe der Benzoylcyclohexandione als Inhibitoren der para-Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase derselbe Wirkmechanismus zugrunde liegt, wie denen aus der Reihe der Benzoylisoxazole, vergleiche dazu J. Pesticide Sci. 21, 473–478 (1996); Weed Science 45, 601–609 (1997), Pesticide Science 50, 83–84, (1997) und Pesticide Outlook, 29–32, (December 1996). Darüber hinaus ist aus Pesticide Science 50, 83–84, (1997) bekannt, daß Benzoylisoxazole unter bestimmten Bedingungen zu Benzoyl-3-oxopropionitril umlagern können.
- [0005] Ebenso ist bekannt, dass die vorstehend genannten herbiziden Verbindungen zur Herstellung von Standardformulierungen mit Tensiden kombiniert werden können.
- [0006] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, herbizide Mittel bereitzustellen, welche eine besonders hohe herbizide Wirkung aufweisen.
- [0007] Es wurde nun überraschend gefunden, daß herbizide Mittel, die Verbindungen der nachstehend genannten Formel (I) in Kombination mit speziellen Tensiden enthalten, diese Aufgabe erfüllen.
- [0008] Die vorliegende Erfindung betrifft somit herbizide Mittel, enthaltend

25      A) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I)



30      worin V ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclrest oder ein Rest -CR<sup>α</sup>=CR<sup>β</sup>R<sup>β1</sup> ist, worin R<sup>α</sup> und R<sup>β</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Reste sind, die miteinander einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können, und R<sup>β1</sup> OH oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltiger Rest ist, und Z ein unsubstituierter oder substituierter Arylrest ist, und  
 35      B) eines oder mehrere Tenside, enthaltend als Strukturelement mindestens 10, vorzugsweise 10–200 Alkylenoxid-einheiten.

40      [0009] Das Tensid B) enthält bevorzugt 10–150 Alkylenoxideinheiten, einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Reste und gegebenenfalls eine oder mehrere polare funktionelle Gruppen.  
 45      [0010] Unter dem Begriff Alkylenoxideinheiten werden vorzugsweise Einheiten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Hexylenoxid verstanden, wobei die Einheiten innerhalb des Tensids gleich oder voneinander verschieden sein können.  
 50      [0011] Als polare funktionelle Gruppen kommen z. B. in Frage anionische Gruppen wie Carboxylat, Carbonat, Sulfat, Sulfonat, Phosphat oder Phosphonat, kationische Gruppen wie Gruppen mit einem kationischen Stickstoffatom, z. B. eine Pyridinium-Gruppe oder eine -NR<sup>Y</sup><sub>3</sub>-Gruppe, worin R<sup>Y</sup> gleich oder verschieden H oder ein unsubstituierter oder substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl ist, elektrisch neutrale, polare Gruppen wie Carbonyl, Imin, Cyano oder Sulfonyl, oder betainische Gruppen wie



65      worin m = 1, 2, 3, 4 oder 5 ist und R<sup>x</sup> gleich oder verschieden unsubstituierte oder substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffreste wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl sind.  
 70      [0012] Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mittel als Komponente B) eines oder mehrere Tenside der allgemeinen Formel (II)

$R^Y(EO)_x(PO)_y(EO)_zR^\delta$  (II)

worin

EO eine Ethylenoxideinheit bedeutet,

PO eine Propylenoxideinheit bedeutet,

x eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeutet,

y eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet,

z eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet,

wobei die Summe  $(x + y + z) \geq 10$  und  $\leq 150$  ist, und

$R^YOH$ , einen unsubstituierten oder substituierten  $C_1-C_{40}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen O-Acylrest wie  $O-COR^I$ ,  $O-CO-OR^I$ ,  $O-CO-NR^I R^{II}$ ,  $O-P(O)(R^I)[(EO)_u(OR^{II})]$  oder  $O-P(O)[(EO)_u(OR^I)][(EO)_v(OR^{II})]$  oder  $NR^I R^{II}$  oder  $[NR^I R^{II} R^{III}]^\oplus X^\ominus$  bedeuten, worin  $R^I$ ,  $R^{II}$  und  $R^{III}$  gleich oder verschieden H oder einen unsubstituierten oder substituierten  $C_1-C_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der optional über eine Gruppe  $(EO)_w$ , worin w eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, gebunden sein kann,  $X^\ominus$  ein Anion ist (z. B. das Anion einer organischen Säure wie ein Carbonsäureanion z. B. Acetat oder Lactat, oder das Anion einer anorganischen Säure wie  $\frac{1}{2}$  Sulfat,  $[O-SO_3-CH_3]^\ominus$ , Sulfonat, 1/3 Phosphat, Phosphonat oder Halogenid wie  $Cl^\ominus$  oder  $Br^\ominus$ ), und u, v unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeuten, und

$R^\delta H$ , einen unsubstituierten oder substituierten  $C_1-C_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest, einen Acylrest wie  $COR^I$ ,  $CO-OR^I$ ,  $CO-NR^I R^{II}$ ,  $P(O)(R^I)[(EO)_u(OR^{II})]$  oder  $P(O)[(EO)_u(OR^I)][(EO)_v(OR^{II})]$  oder  $NR^I R^{II}$  oder  $[NR^I R^{II} R^{III}]^\oplus X^\ominus$  bedeuten, worin  $R^I$ ,  $R^{II}$  und  $R^{III}$  gleich oder verschieden H oder einen unsubstituierten oder substituierten  $C_1-C_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der optional über eine Gruppe  $(EO)_w$ , worin w eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, gebunden sein kann,  $X^\ominus$  ein Anion ist (z. B. das Anion einer organischen Säure wie ein Carbonsäureanion z. B. Acetat oder Lactat, oder das Anion einer anorganischen Säure wie  $\frac{1}{2}$  Sulfat,  $[O-SO_3-CH_3]^\ominus$ , Sulfonat, 1/3 Phosphat, Phosphonat oder Halogenid wie  $Cl^\ominus$  oder  $Br^\ominus$ ), und u, v unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeuten.

[0013] Die Abkürzung EO in Formel (II) bedeutet eine Ethylenoxideinheit, auch soweit sie in der Definition von  $R^Y$  und  $R^\delta$  verwendet wird.

[0014] Bevorzugt sind Tenside der Formel (II), worin die Summe  $(x + y + z) \geq 10$  und  $\leq 150$ , bevorzugt 11–100, besonders bevorzugt 12–80 ist, und

$R^YOH$ , einen unsubstituierten oder substituierten  $C_1-C_{30}$ , vorzugsweise  $C_4-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest wie einen  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  (z. B. isotridecyl),  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ -Alkoxyrest, -Alkenyloxyrest oder -Alkinyloxyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein- oder mehrfach durch  $C_1-C_{20}$ -Alkyl substituierten  $C_6-C_{14}$ -Aryloxyrest wie p-Octylphenoxy, p-Nonylphenoxy, 2,4-Dibutylphenoxy, 2,4,6-Triisobutylphenoxy, 2,4,6-Tri-n-butylphenoxy oder 2,4,6-Tri-sec-butylphenoxy bedeutet, oder  $R^Y O-CO-R^I$ ,  $O-COOR^I$ ,  $NR^I R^{II}$  oder  $[NR^I R^{II} R^{III}]^\oplus X^\ominus$  bedeutet, worin  $R^I$ ,  $R^{II}$  und  $R^{III}$  gleich oder verschieden H, einen unsubstituierten oder substituierten  $C_1-C_{30}$ , vorzugsweise  $C_4-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  (z. B. isotridecyl),  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ -Alkylrest, -Alkenyloxyrest oder -Alkinyloxyrest; oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein- oder mehrfach durch  $C_1-C_{20}$ -Alkyl substituierten  $C_6-C_{14}$ -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-tri-isobutylphenyl, 2,4,6-tri-n-butylphenyl oder 2,4,6-tri-sec-butylphenyl bedeuten, oder  $R^Y R^{IV}$  und  $R^{III}$  gleich oder verschieden  $(EO)_w R^{IV}$  sind, worin  $R^{IV} H$  oder ein unsubstituierter oder substituierter  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist wie ein  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  (z. B. isotridecyl),  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ -Alkylrest, -Alkenyloxyrest oder -Alkinyloxyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein- oder mehrfach durch  $C_1-C_{20}$ -Alkyl substituierten  $C_6-C_{14}$ -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-tri-isobutylphenyl, 2,4,6-tri-n-butylphenyl oder 2,4,6-tri-sec-butylphenyl bedeuten, oder  $R^Y R^{IV}$  und  $R^{III}$  gleich oder verschieden  $(EO)_w R^{IV}$  sind, und  $X^\ominus$  ein Anion ist, und

$R^\delta H$ , einen unsubstituierten oder substituierten  $C_1-C_{30}$ , vorzugsweise  $C_4-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  (z. B. isotridecyl),  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ -Alkylrest, -Alkenyloxyrest oder -Alkinyloxyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein- oder mehrfach durch  $C_1-C_{20}$ -Alkyl substituierten  $C_6-C_{14}$ -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tri-isobutylphenyl, 2,4,6-Tri-n-butylphenyl oder 2,4,6-Tri-sec-butylphenyl bedeutet, oder  $R^Y CO-R^I COOR^I$ ,  $NR^I R^{II}$  oder  $[NR^I R^{II} R^{III}]^\oplus X^\ominus$  bedeutet, worin  $R^I$ ,  $R^{II}$  und  $R^{III}$  gleich oder verschieden H, einen unsubstituierten oder substituierten  $C_1-C_{30}$ , vorzugsweise  $C_4-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  (z. B. isotridecyl),  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ -Alkylrest, -Alkenyloxyrest oder -Alkinyloxyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein- oder mehrfach durch  $C_1-C_{20}$ -Alkyl substituierten  $C_6-C_{14}$ -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-tri-isobutylphenyl, 2,4,6-tri-n-butylphenyl oder 2,4,6-tri-sec-butylphenyl bedeuten, oder  $R^Y R^{IV}$  und  $R^{III}$  gleich oder verschieden  $(EO)_w R^{IV}$  sind, wo-  
rin  $R^{IV} H$  oder ein unsubstituierter oder substituierter  $C_1-C_{30}$ , vorzugsweise  $C_4-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist wie ein  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  (z. B. isotridecyl),  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ -Alkylrest, -Alkenyloxyrest oder -Alkinyloxyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein- oder mehrfach durch  $C_1-C_{20}$ -Alkyl substituierten  $C_6-C_{14}$ -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-tri-isobutylphenyl, 2,4,6-tri-n-butylphenyl oder 2,4,6-tri-sec-butylphenyl und w eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeutet, und  $X^\ominus$  ein Anion ist.

[0015] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel (II), worin die Summe  $(x + y + z)$  gleich 11–80, bevorzugt 12–50 ist,

$R^Y(C_8-C_{18})$ -Alkoxy,  $(C_8-C_{18})$ -Alkenyloxy oder  $(C_8-C_{18})$ -Alkinyloxy,  $(C_7-C_{17})$ -Alkylcarbonyloxy,  $(C_7-C_{17})$ -Alkenylcarbonyloxy,  $(C_7-C_{17})$ -Alkinylcarbonyloxy, oder  $(C_1-C_{10})$ -Alkylphenoxy wie Octylphenoxy, p-Nonylphenoxy, 2,4,6-Tri-n-butylphenoxy, 2,4,6-Tri-iso-Butylphenoxy oder 2,4,6-tri-sec-butylphenoxy ist, und  $R^\delta H$ ,  $(C_1-C_{18})$ , bevorzugt  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_2-C_{18})$ , bevorzugt  $(C_2-C_6)$ -Alkenyl oder  $(C_2-C_{18})$ , bevorzugt  $(C_2-C_6)$ -Alkinyl,  $CO-H$ ,  $CO-(C_1-C_{17})$ -Alkyl,  $CO-(C_2-C_{17})$ -Alkenyl oder  $CO-(C_2-C_{17})$ -Alkinyl ist.

[0016] Tenside B), z. B. der Formel (II) sind literaturbekannt, z. B. aus McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents 1994, Vol. 1: North American Edition und Vol. 2, International Edition; McCutcheon Division, Glen Rock NJ, USA sowie aus "Surfactants in Consumer Products", J. Falbe, Springer-Verlag Berlin, 1987. Die hierin genannten Tenside B) sind durch Bezugnahme Bestandteil dieser Beschreibung. Außerdem sind Tenside B), z. B. der Formel (II), auch kommerziell er-

# DE 100 29 165 A 1

häufiglich, z. B. unter den Markennamen Genapol X oder O oder T-Reihe, Sapogenat® T-Reihe, Arkopal N-Reihe, Afilan® PTU, Hordaphos® und Emulsogen®-Reihe von Clariant AG; Agrilan®-Typen von Akros Organics; Alkamul®- und Antarox®-Typen von Rhodia; Emulan -Typen (NP, OC, OG, OK) von BASF AG; Dehydol®-Typen von Henkel; Agent W®-Typen von Stepan Company; Crodamel®-Typen von Croda GmbH. Die in den jeweiligen Produktbroschüren genannten Tenside B) sind durch Bezugnahme Bestandteil dieser Beschreibung.

[0017] Beispiele für Tenside B), z. B. der Formel (II) sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

Bsp.-Nr.	R <sup>x</sup>	x	y	z	R <sup>δ</sup>
1	Octyl - O -	10	-	-	H
2	"	12	-	-	H
3	"	15	-	-	H
4	Decyl - O -	10	-	-	H
5	"	15	-	-	H
6	"	20	-	-	H
7	Tridecyl - O -	10	-	-	H
8	"	11	-	-	H
9	"	12	-	-	H
10	"	13	-	-	H
11	"	14	-	-	H
12	"	15	-	-	H
13	"	16	-	-	H
14	"	17	-	-	H
15	"	18	-	-	H
16	"	19	-	-	H
17	"	20	-	-	H
18	"	25	-	-	H
19	"	30	-	-	H

50

55

60

65

## DE 100 29 165 A 1

Bsp.-Nr.	R <sup>x</sup>	x	y	z	R <sup>δ</sup>
20	-	15	-	-	Me
21	-	17	-	-	M
22	-	15	-	-	COCH <sub>3</sub>
23	-	17	-	-	COCH <sub>3</sub>
24	(C <sub>12</sub> -Alkyl)-O-	10	-	-	H
25	-	11	-	-	H
26	-	12	-	-	H
27	-	13	-	-	H
28	-	14	-	-	H
29	-	15	-	-	H
30	-	16	-	-	H
31	(C <sub>12</sub> -Alkyl)-O-	17	-	-	H
32	-	20	-	-	H
33	-	15	-	-	Me
34	-	15	-	-	COCH <sub>3</sub>
35	(C <sub>14</sub> -Alkyl)-O-	10	-	-	H
36	-	11	-	-	H
37	-	12	-	-	H
38	-	13	-	-	H
39	-	14	-	-	H
40	-	15	-	-	H
41	-	16	-	-	H
42	-	17	-	-	H
43	-	18	-	-	H
44	-	19	-	-	H
45	-	20	-	-	H
46	-	25	-	-	H
47	-	30	-	-	H
48	-	40	-	-	H
49	(C <sub>16</sub> -Alkyl)-O-	10	-	-	H

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

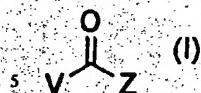
## DE 100 29 165 A 1

Bsp.-Nr.	R <sup>x</sup>	x	y	z	R <sup>d</sup>
50	-	15	-	-	H
51	-	20	-	-	H
52	-	40	-	-	H
53	(C <sub>18</sub> -Alkyl)-O-	15	-	-	H
54	-	20	-	-	H
55	(C <sub>9</sub> -Alkyl)-CO-O-	10	-	-	Me
56	-	11	-	-	Me
57	-	12	-	-	Me
58	-	13	-	-	Me
59	-	14	-	-	Me
60	-	15	-	-	Me
61	-	16	-	-	Me
62	-	20	-	-	Me
63	(C <sub>10</sub> -Alkyl)-CO-O-	10	-	-	Me
64	(C <sub>10</sub> -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	Me
65	-	20	-	-	Me
66	(C <sub>11</sub> -Alkyl)-CO-O-	10	-	-	Me
67	-	11	-	-	Me
68	-	12	-	-	Me
69	-	13	-	-	Me
70	-	14	-	-	Me
71	-	15	-	-	Me
72	-	16	-	-	Me
73	-	17	-	-	Me
74	-	20	-	-	Me
75	-	25	-	-	Me
76	(C <sub>12</sub> -Alkyl)-CO-O-	10	-	-	Me
77	-	15	-	-	Me
78	-	20	-	-	Me
79	-	25	-	-	Me

DE 100 29 165 A 1

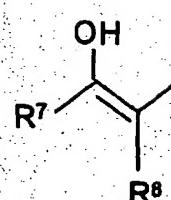
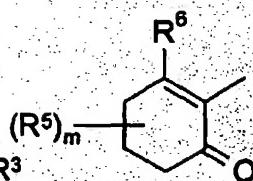
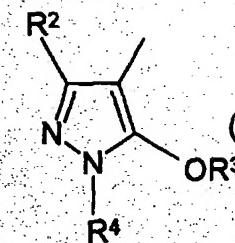
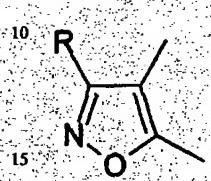
Bsp.-Nr.	R <sup>x</sup>	x	y	z	R <sup>3</sup>
80	(C <sub>13</sub> -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	Me
81	.	10	-	-	Me
82	.	20	-	-	Me
83	(C <sub>15</sub> -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	Me
84	.	20	-	-	Me
85	(C <sub>9</sub> -Alkyl)-CO-O-	10	-	-	(C <sub>9</sub> -Alkyl)-CO
86	.	15	-	-	.
87	.	20	-	-	.
88	(C <sub>11</sub> -Alkyl)-CO-O-	10	-	-	(C <sub>11</sub> -Alkyl)-CO
89	.	15	-	-	.
90	.	20	-	-	.
91	.	30	-	-	.
92	(C <sub>12</sub> -Alkyl)-CO-O-	10	-	-	(C <sub>12</sub> -Alkyl)-CO
93	.	15	-	-	.
94	.	20	-	-	.
95	(C <sub>13</sub> -Alkyl)-CO-O-	10	-	-	(C <sub>13</sub> -Alkyl)-CO
96	.	20	-	-	.
97	(C <sub>15</sub> -Alkyl)-CO-O-	10	-	-	(C <sub>15</sub> -Alkyl)-CO
98	.	15	-	-	.
99	Isotridecyl-O-	-	5	10	H
100	.	-	2	10	H
101	.	10	2	-	H
102	.	10	5	10	H
103 (Genamin ® 0 200, Clariant)	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> /C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> -N— (EO) <sub>10</sub> H	10	-	-	H
104 (Afilan ® PTU, Clariant)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> /C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> -CO-O-	9	2	-	Me
105 (Genapol ® 3938, Clariant)	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> /C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> -O-	6	4	-	H

[0018] Als Komponente A) bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I)



worin

V ein Rest aus der Gruppe (V1) bis (V4) ist,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R ist Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkoxy carbonyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Haloalkoxy carbonyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylsulfonyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylsulfanyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylthio, COOH oder Cyano;

25 R' ist Wasserstoff oder ein ( $C_1$ - $C_{10}$ )kohlenstoffhaltiger Rest wie ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkyl, ( $C_2$ - $C_{10}$ )Alkenyl, ( $C_2$ - $C_{10}$ )Alkinyl, ( $C_3$ - $C_{10}$ )Cycloalkyl, ( $C_3$ - $C_{10}$ )Cycloalkenyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkyl- $(C_3$ - $C_{10}$ )Cycloalkyl, ( $C_3$ - $C_{10}$ )Halocycloalkyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylthiocycloalkyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Haloalkyl oder ( $C_2$ - $C_{10}$ )Haloalkenyl;

R'' ist Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Haloalkyl, Halogen, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Haloalkoxy, Cyano oder Nitro;

30 R<sup>3</sup> ist Wasserstoff oder ein ( $C_1$ - $C_{10}$ )kohlenstoffhaltiger Rest wie ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkyl, ( $C_2$ - $C_{10}$ )Alkenyl, ( $C_2$ - $C_{10}$ )Alkinyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Haloalkyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkoxy- $(C_1$ - $C_{10}$ )alkyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylcarbonyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylsulfonyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Haloalkylsulfonyl, unsubstituiertes oder substituiertes Arylsulfonyl, unsubstituiertes oder substituiertes Arylcarbonyl- $(C_1$ - $C_{10}$ )alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl- $(C_1$ - $C_{10}$ )alkyl;

R<sup>4</sup> ist Wasserstoff oder ein ( $C_1$ - $C_{10}$ )kohlenstoffhaltiger Rest wie ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkyl, ( $C_2$ - $C_{10}$ )Alkenyl, ( $C_2$ - $C_{10}$ )Alkinyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Haloalkyl, Phenyl oder Benzyl;

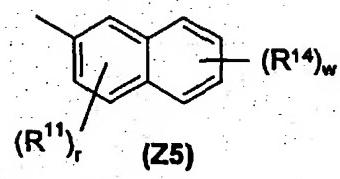
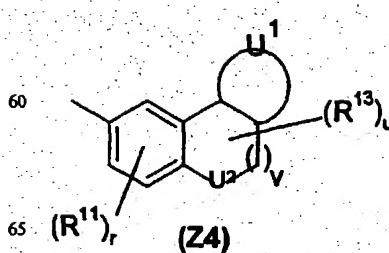
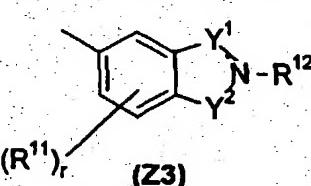
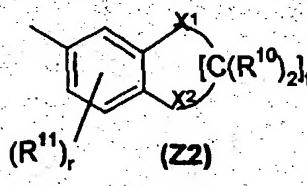
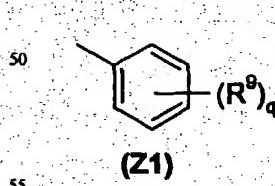
35 R<sup>5</sup> ist ein ( $C_1$ - $C_{12}$ )kohlenstoffhaltiger Rest wie ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkoxy- $(C_1$ - $C_{10}$ )alkyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Dialkoxy- $(C_1$ - $C_{10}$ )alkyl, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylthio, Halogen, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, Tetrahydropyran-4-yl, Tetrahydropyran-3-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, 1-Methylthio-cyclopropyl, 2-Ethylthiopropyl oder zwei Reste R<sup>5</sup> sind zusammen ( $C_2$ - $C_{10}$ )Alkylen;

R<sup>6</sup> ist Hydroxy oder ein ( $C_1$ - $C_{10}$ )kohlenstoffhaltiger Rest wie ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Haloalkoxy, Formyloxy, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylcarbonyloxy, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylsulfonyloxy, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylthio, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Haloalkylthio, unsubstituiertes oder substituiertes Arylthio, unsubstituiertes oder substituiertes Aryloxy, ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylsulfinyl oder ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkylsulfonyl;

40 R<sup>7</sup> ist ein ( $C_1$ - $C_7$ )kohlenstoffhaltiger Rest wie ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )Haloalkyl, ( $C_3$ - $C_7$ )Cycloalkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl- $(C_3$ - $C_4$ )Cycloalkyl, ( $C_3$ - $C_7$ )Halocycloalkyl;

R<sup>8</sup> ist ein ( $C_1$ - $C_4$ )kohlenstoffhaltiger Rest wie Cyano, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkoxy carbonyl, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkylcarbonyl, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkylsulfonyl, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkylsulfinyl, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkylthio, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkylaminocarbonyl, ( $C_1$ - $C_4$ )Dialkylaminocarbonyl;

45 m ist eine ganze Zahl von 0 bis 6, wobei für m ≥ 2 die Reste R<sup>5</sup> gleich oder voneinander verschieden sein können; und Z ist ein unsubstituierter oder substituierter Arylrest, vorzugsweise aus der Gruppe (Z1) bis (Z5),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R<sup>9</sup> sind gleich oder verschieden Nitro, Amino, Halogen, OH, SF<sub>5</sub> oder ein ( $C_1$ - $C_{10}$ )kohlenstoffhaltiger Rest wie ( $C_1$ -

# DE 100 29 165 A 1

$C_{10}$ )Alkyl, ( $C_2-C_{10}$ )Alkenyl, ( $C_2-C_{10}$ )Alkinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkyl, ( $C_2-C_{10}$ )Haloalkenyl, ( $C_2-C_{10}$ )Haloalkinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkylthio, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy carbonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylsulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylsulfinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylthio, Arylsulfonyl, Arylsulfinyl, Arylthio, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy-( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylthio-( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylcarbonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylaminosulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Dialkylaminosulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylcarbamoyl, ( $C_1-C_{10}$ )Dialkylcarbamoyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy-( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxy-( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, Phenoxy, Cyano, Alkylamino, Dialkylamino, unsubstituted or substituted Benzyl, unsubstituted or substituted Heteroaryl, unsubstituted or substituted Heterocycl, unsubstituted or substituted Heteroaryl-( $C_1-C_{10}$ )alkyl or Di-( $C_1-C_{10}$ )alkylphosphono( $C_1-C_{10}$ )alkyl;

q ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

$R^{10}$  sind gleich oder verschieden Wasserstoff, ( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, Halogen;

$R^{11}$  sind gleich oder verschieden ( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, ( $C_2-C_{10}$ )Alkenyl, ( $C_2-C_{10}$ )Alkinyl, Halogen, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkyl, ( $C_2-C_{10}$ )Haloalkenyl, ( $C_2-C_{10}$ )Haloalkinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkylthio, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy carbonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylsulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkylsulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylsulfinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkylsulfinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylthio, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylcarbonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylaminosulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Dialkylaminosulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylcarbamoyl, ( $C_1-C_{10}$ )Dialkylcarbamoyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxyalkyl, Phenoxy, Nitro, Cyano, Aryl oder Di-( $C_1-C_{10}$ )alkylphosphono( $C_1-C_{10}$ )alkyl;

$X^1$  ist O,  $CR^{15}R^{16}$ , CHO,  $C=O$ ,  $C=NO(C_1-C_{10})Alkyl$ ;

$X^2$  ist O, S, SO,  $SO_2$ ,  $CH_2$ , NH,  $N(C_1-C_{10})Alkyl$ ,  $NSO_2(C_1-C_{10})Alkyl$ ;

$R^{15}, R^{16}$  sind gleich oder verschieden Wasserstoff, ( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylthio, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkylthio oder  $R^{15}$  und  $R^{16}$  bilden zusammen eine der Gruppen -O-( $CH_2$ )<sub>2</sub>-O-, -O-( $CH_2$ )<sub>3</sub>-O-, S-( $CH_2$ )<sub>2</sub>-S-, -S-( $CH_2$ )<sub>3</sub>-S-, -( $CH_2$ )<sub>4</sub>-, -( $CH_2$ )<sub>5</sub>-;

r ist 0, 1, 2 oder 3;

t ist 1 oder 2;

$Y^1, Y^2$  sind  $SO_2$  oder CO, mit der Maßgabe, daß  $Y^1 \neq Y^2$  ist,

v ist 1 oder 2;

$U^1$  bildet zusammen mit den verbundenen Kohlenstoffatomen einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, der aromatisch oder vollständig oder teilweise gesättigt sein kann;

$U^2$  ist O, S, SO,  $SO_2$ ,  $CH_2$ , NH,  $N(C_1-C_{10})Alkyl$ ,  $NSO_2(C_1-C_{10})Alkyl$ ;

$R^{12}$  ist Wasserstoff, ( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, ( $C_3-C_{10}$ )Cycloalkyl, ( $C_2-C_{10}$ )Alkenyl, ( $C_2-C_{10}$ )Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzyl, ( $C_1-C_{10}$ )Acyl;

$R^{13}$  ist ein unsubstituierter oder substituierter ( $C_1-C_{10}$ )Kohlenwasserstoffrest wie ( $C_1-C_{10}$ )Alkyl oder Aryl;

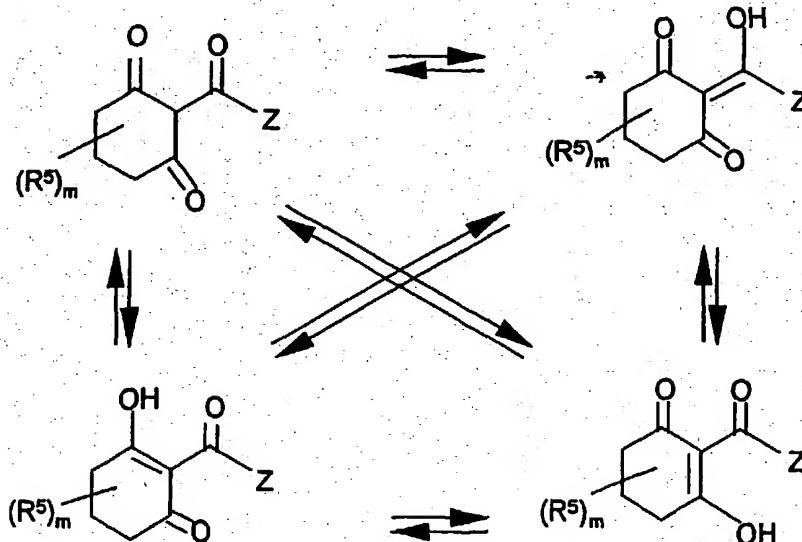
u ist 0, 1 oder 2;

$R^{14}$  sind gleich oder verschieden Nitro, Amino, Halogen, SF<sub>5</sub> oder ein ( $C_1-C_{10}$ )kohlenstoffhaltiger Rest wie ( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, ( $C_2-C_{10}$ )Alkenyl, ( $C_2-C_{10}$ )Alkinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkyl, ( $C_2-C_{10}$ )Haloalkenyl, ( $C_2-C_{10}$ )Haloalkinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkylthio, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy carbonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylsulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylsulfinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylthio, Arylsulfonyl, Arylsulfinyl, Arylthio, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy-( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylthio-( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylcarbonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylaminosulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Dialkylaminosulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylcarbamoyl, ( $C_1-C_{10}$ )Dialkylcarbamoyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy-( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxy-( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, Phenoxy, Cyano, Alkylamino, Dialkylamino, unsubstituted or substituted Benzyl, unsubstituted or substituted Heteroaryl, unsubstituted or substituted Heterocycl, unsubstituted or substituted Heteroaryl-( $C_1-C_{10}$ )alkyl oder Di-( $C_1-C_{10}$ )alkylphosphono( $C_1-C_{10}$ )alkyl, und

W ist 0, 1, 2, 3 oder 4.

[0019] Zahlreiche erfindungsgemäß enthaltene Verbindungen der Formel (I) können in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen, wie Lösungsmittel und pH-Wert, in unterschiedlichen tautomeren Strukturen auftreten.

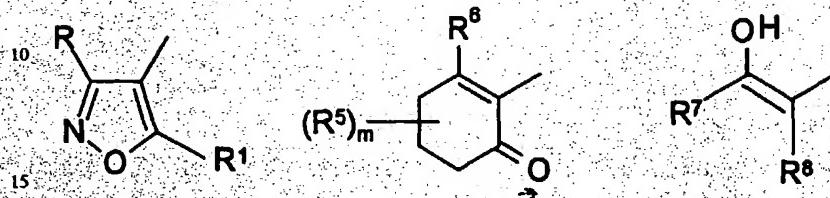
[0020] So sind z. B. für den Fall, daß V = V3 und R6 = Hydroxy ist, mehrere tautomere Strukturen möglich:



# DE 100 29 165 A 1

[0021] Je nach Art der Substituenten können die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ein acides Proton enthalten, das durch Umsetzung mit einer Base entfernt werden kann. Als Basen eignen sich beispielsweise Hydride, Hydroxide und Carbonate von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sowie Ammoniak und organische Amine wie Triethylamin und Pyridin. Solche Salze sind ebenfalls von der vorliegenden Erfindung umfaßt.

5 [0022] Besonders bevorzugt sind in den erfundungsgemäßigen herbiziden Mitteln Verbindungen der Formel (I) enthalten, worin V ein Rest (V1), (V3) oder (V4) ist,



20 (V1)

(V3)

(V4)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben;

R ist Wasserstoff oder ( $C_1-C_4$ )Alkoxycarbonyl;

$R^1$  ist ( $C_3-C_9$ )Cycloalkyl oder ( $C_1-C_4$ )Alkyl-( $C_3-C_8$ )Cycloalkyl;

$R^5$  ist ( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, ( $C_1-C_4$ )Alkoxy oder zwei Reste  $R^5$  sind zusammen ( $C_2-C_6$ )Alkylen;

25  $R^6$  ist Hydroxy, ( $C_1-C_4$ )Alkoxy oder Phenylthio;

$R^7$  ist ( $C_1-C_4$ )Alkyl oder ( $C_3-C_7$ )Cycloalkyl;

$R^8$  ist  $C_1-C_4$  (Alkylcarbonyl), ( $C_1-C_4$ )Alkoxy carbonyl oder Cyano;

m ist 0, 1 oder 2;

und Z ist ein Rest (Z1).



35 (Z1)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

40  $R^9$  sind gleich oder verschieden Nitro, Halogen, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylsulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy-( $C_1-C_{10}$ )-Alkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxy-( $C_1-C_{10}$ )Alkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy-( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy oder Heterocyclyl, welches unsubstituiert oder z. B. durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxy, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylcarbonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylcarbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-( $C_1-C_{10}$ )Alkylaminocarbonyl, Acylamino, Mono- und Di-( $C_1-C_{10}$ )Alkylamino, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylsulfinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkylsulfinyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylsulfonyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkylsulfonyl oder unsubstituiertes oder substituiertes ( $C_1-C_{10}$ )Alkyl wie ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxyalkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Haloalkoxyalkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Alkylthioalkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Hydroxyalkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Aminoalkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Nitroalkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Carboxyalkyl, ( $C_1-C_{10}$ )Cyanoalkyl oder ( $C_1-C_{10}$ )Azidoalkyl, substituiert ist,

45 q ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 2 oder 3.

50 [0023] Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Sulcotrione (A1), Mesotrione (A2), Isoxaflutole (A3) und Isoxachlortole (A4).

55 [0024] Es können als Komponente A) auch Mischungen zweier oder mehrerer Verbindungen der Formel (I) verwendet werden.

60 [0025] Sofern es im einzelnen nicht anders definiert wird, gelten für die Reste in den Formeln zu (I) und (II) und nachfolgenden Formeln im allgemeinen die folgenden Definitionen.

65 [0026] Soweit in dieser Beschreibung der Begriff Acylrest verwendet wird, bedeutet dieser den Rest einer organischen Säure, der formal durch Abspaltung einer OH-Gruppe aus der organischen Säure entsteht, z. B. der Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierten Iminocarbonsäuren oder die Reste von Kohlensäuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbaminsäuren, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren.

70 [0027] Ein Acylrest ist bevorzugt Formyl oder Acyl aus der Gruppe  $CO-R^2$ ,  $CS-R^2$ ,  $CO-OR^2$ ,  $CS-OR^2$ ,  $CS-SR^2$ ,  $SOR^2$  oder  $SO_2R^2$ , wobei  $R^2$  jeweils einen  $C_1-C_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl bedeuten, der unsubstituiert oder substituiert ist, z. B. durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br, I, Alkoxy, Haloalkoxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano oder Alkylthio, oder  $R^2$  bedeutet Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl, wobei die beiden letztgenannten Reste unsubstituiert, N-monosubstituiert oder N,N-disubstituiert sind, z. B. durch Substituenten aus der Gruppe Alkyl oder Aryl.

75 [0028] Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkylcarbonyl wie ( $C_1-C_4$ )Alkylcarbonyl, Phenylcarbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, oder Alkyloxycarbonyl, wie ( $C_1-C_4$ )Alkyloxycarbonyl, Phenyloxycarbonyl, Benzylloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, wie ( $C_1-C_4$ )Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, wie  $C_1-C_4$ (Alkylsulfinyl), N-Alkyl-1-iminoalkyl, wie N-( $C_1-C_4$ )-1-imino-( $C_1-C_4$ )alkyl und andere Reste von organischen Säuren.

# DE 100 29 165 A 1

[0029] Kohlenstoffhaltige Reste sind organische Reste, die mindestens ein Kohlenstoffatom, vorzugsweise 1 bis 40 C-Atome, besonders bevorzugt 1 bis 30 C-Atome, ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atome und außerdem mindestens ein Atom eines oder mehrerer anderer Elemente des Periodensystems der Elemente wie H, Si, N, P, O, S, F, Cl, Br oder J enthalten. Beispiele für kohlenstoffhaltige Reste sind unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, die direkt oder über ein Heteroatom wie Si, N, S, P oder O an den Grundkörper gebunden sein können, unsubstituierte oder substituierte Heterocyclreste, die direkt oder über ein Heteroatom wie Si, N, S, P oder O an den Grundkörper gebunden sein können, kohlenstoffhaltige Acylreste oder Cyano.

[0030] Unter dem Begriff Heteroatom werden von Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedene Elemente des Periodensystems der Elemente verstanden, z. B. Si, N, S, P, O, F, Cl, Br oder J.

[0031] Kohlenwasserstoff(oxy)reste sind geradkettige, verzweigte oder cyclische und gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff(oxy)reste, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder carbocyclische Ringe wie Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl und die diesen Kohlenwasserstoffresten entsprechenden Kohlenwasserstoffoxyreste wie Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkoxy, Cycloalkenyloxy oder Aryloxy; Aryl bedeutet dabei ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; vorzugsweise bedeutet ein Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit 1 bis 30 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Phenyl.

[0032] Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoff(oxy)reste, z. B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder carbocyclische Ringe wie Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl, und die diesen Kohlenwasserstoffresten entsprechenden Kohlenwasserstoffoxyreste wie Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkoxy, Cycloalkenyloxy oder Phenoxy, oder substituierte Heterocyclreste, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxy carbonyl, Alkyl carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino, wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl wie Haloalkyl, Alkoxyalkyl, Haloalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Hydroxalkyl, Aminoalkyl, Nitroalkyl, Carboxyalkyl, Cyanoalkyl oder Azidoalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, ( $C_1-C_4$ )Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, ( $C_1-C_4$ )Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, ( $C_1-C_4$ )Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, ( $C_1-C_4$ )Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

[0033] Die kohlenstoffhaltigen Reste wie Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.

[0034] Cycloalkyl bedeutet bevorzugt einen cyclischen Alkylrest mit 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7, besonders bevorzugt 3 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl. Cycloalkenyl und Cycloalkinyl bezeichnen entsprechende ungesättigte Verbindungen.

[0035] Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, Haloalkenyl und Haloalkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl, z. B.  $CF_3$ ,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3CF_2$ ,  $CH_2FC\bar{H}Cl$ ,  $CCl_3$ ,  $CHCl_2$ ,  $CH_2CH_2Cl$ . Haloalkoxy ist z. B.  $OCF_3$ ,  $OCHF_2$ ,  $OCH_2F$ ,  $CF_3CF_2O$ ,  $OCH_2CF_3$  und  $OCH_2CH_2Cl$ . Entsprechendes gilt für sonstige Halogen substituierte Reste.

[0036] Ein Kohlenwasserstoffrest kann ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest wie Aryl oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest sein, wobei ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest im allgemeinen ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest ist, vorzugsweise mit 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, z. B. Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl.

[0037] Vorzugsweise bedeutet aliphatischer Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen; entsprechendes gilt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest in einem Kohlenwasserstoffoxyrest.

[0038] Ein Ring bedeutet ein carbocyclisches oder heterocyclisches mono-, bi- oder polycyclisches unsubstituiertes oder substituiertes Ringsystem, das gesättigt, ungesättigt oder aromatisch ist. Beispiele für carbocyclische Ringe sind Aryl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl.

[0039] Aryl ist im allgemeinen ein mono-, bi- oder polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 6–20 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 14 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen, an den mono-, bi- oder polycyclisches, unsubstituiertes oder substituiertes aromatisches Heterocycl oder mono-, bi- oder polycyclisches, unsubstituiertes oder substituiertes gesättigtes oder ungesättigtes Carbocycl, z. B. Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, oder mono-, bi- oder polycyclisches, unsubstituiertes oder substituiertes gesättigtes oder ungesättigtes Heterocycl annellierte sein kann. Beispiele für Arylreste sind Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl und Fluorenyl, besonders bevorzugt Phenyl.

[0040] Heterocyclischer Ring, heterocyclischer Rest oder Heterocycl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches unsubstituiertes oder substituiertes Ringsystem, das gesättigt, ungesättigt und/oder aromatisch ist und eine oder mehrere,

# DE 100 29 165 A 1

- vorzugsweise 1 bis 4, Heteroatome, vorzugsweise aus der Gruppe N, S und O, enthält. Bevorzugt sind gesättigte Heterocyclen mit 3 bis 7 Ringatomen und einem oder zwei Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei die Chalcogene nicht benachbart sind. Besonders bevorzugt sind monocyclische Ringe mit 3 bis 7 Ringatomen und einem Heteroatom aus der Gruppe N, O und S, sowie Morphin, Dioxolan, Piperazin, Imidazolin und Oxazolidin. Ganz besonders bevorzugte gesättigte Heterocyclen sind Oxiran, Pyrrolidon, Morphin und Tetrahydrofuran.
- [0041] Bevorzugt sind auch teilweise ungesättigte Heterocyclen mit 5 bis 7 Ringatomen und einem oder zwei Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S. Besonders bevorzugt sind teilweise ungesättigte Heterocyclen mit 5 bis 6 Ringatomen und einem Heteroatom aus der Gruppe N, O und S. Ganz besonders bevorzugte teilweise ungesättigte Heterocyclen sind Pyrazolin, Imidazolin und Isoxazolin.
- [0042] Ebenso bevorzugt ist Heteraryl, z. B. mono- oder bicyclische aromatische Heterocyclen mit 5 bis 6 Ringatomen, die ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe N, O, S enthalten, wobei die Chalcogene nicht benachbart sind. Besonders bevorzugt sind monocyclische aromatische Heterocyclen mit 5 bis 6 Ringatomen, die ein Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten, sowie Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Oxazol, Thiazol, Thiadiazol, Oxadiazol, Pyrazol, Triazol und Isoxazol. Ganz besonders bevorzugt sind Pyrazol, Thiazol, Triazol und Furan.
- [0043] Mono- oder disubstituiertes Amino bedeutet einen chemisch stabilen Rest aus der Gruppe der substituierten Aminoreste, welche beispielsweise durch einen oder zwei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Acyl und Aryl N-substituiert sind; vorzugsweise Monoalkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Alkyl-N-Arylamino sowie N-Heterocyclen. Dabei sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt. Aryl ist dabei vorzugsweise Phenyl. Substituiertes Aryl ist dabei vorzugsweise substituiertes Phenyl. Für Acyl gilt dabei die weiter oben genannte Definition, vorzugsweise (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanoyl. Entsprechendes gilt für substituiertes Hydroxylamino oder Hydrazino.
- [0044] Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach, bei Halogen wie Cl und F auch bis zu fünffach, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Toluyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyle, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyle, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyle, o-, m- und p-Methoxyphenyle.
- [0045] Von den Formeln (I) und (II) umfaßt sind auch alle Stereoisomeren, welche die gleiche topologische Verknüpfung der Atome aufweisen, und deren Gemische. Solche Verbindungen enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in den allgemeinen Formeln nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere und Tautomere, können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.
- [0046] Herbizide der allgemeinen Formel (I) sind z. B. aus EP-A 0 137 963, EP-A 0 352 543, EP-A 0 418 175, EP-A 0 496 631, AU-A 672 058, EP-A 0 496 631, WO-A 97/13 765, WO-A 97/01 550, WO-A 97/19 087, WO-A 96/30 368, WO-A 96/31 507, WO-A 96/26 192, WO-A 96/26 206, WO-A 96/10 561, WO-A 96/05 183, WO-A 96/05 198, WO-A 96/05 197, WO-A 96/05 182, WO-A 97/23 491 und WO-A 97/27 187 bekannt.
- [0047] Die zitierten Schriften enthalten ausführliche Angaben zu Herstellungsverfahren und Ausgangsmaterialien. Auf diese Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen, sie gelten durch Zitat als Bestandteil dieser Beschreibung.
- [0048] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, enthaltend Verbindungen der Formel (I) und Tenside B), zeigen eine ausgezeichnete herbizide Wirkung und in einer bevorzugten Ausführungsform überadditive Effekte. Aufgrund der verbesserten Kontrolle der Schadpflanzen durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel wird es möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll. Die Wahl der von den Komponenten A) + B) einzusetzenden Mengen und das Verhältnis der Komponenten A) : B) sind dabei von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig.
- [0049] In bevorzugter Ausführungsform kennzeichnen sich erfindungsgemäße herbizide Mittel dadurch, daß sie einen synergistisch wirksamen Gehalt einer Kombination der Verbindungen der Formel (I) mit Tensiden B) aufweisen. Dabei ist vor allem hervorzuheben, daß selbst in Kombinationen mit Aufwandmengen oder Gewichtsverhältnissen von A) : B), bei denen ein Synergismus nicht in jedem Falle ohne weiteres nachzuweisen ist – etwa weil die Einzelverbindungen üblicherweise in der Kombination in sehr unterschiedlichen Aufwandmengen eingesetzt werden oder auch weil die Kontrolle der Schadpflanzen bereits durch die Einzelverbindungen sehr gut ist –, den herbiziden Mitteln der Erfindung in der Regel eine synergistische Wirkung inhärent ist.
- [0050] Die Komponenten A) und B) der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können separat formuliert und im Tank-Misch-Verfahren appliziert werden, oder sie können zusammen in einer Fertigformulierung enthalten sein, die dann in üblicher Weise beispielsweise in Form einer Spritzbrühe appliziert werden kann.
- [0051] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade von Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd, London.
- [0052] Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell, N. J., H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd

# DE 100 29 165 A 1

Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood, N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönenfeld, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

[0053] Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen, von der Komponente A) verschiedenen agrochemischen Wirkstoffen wie Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, Safenem, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

5

[0054] Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff A) und/oder dem Tensid B) außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch von Tensid B) verschiedene Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettsäme, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe A) und/oder Tenside B) beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

10

[0055] Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes A) und/oder des Tensids B) in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren von Tensid B) verschiedenen Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylenesorbitanester wie z. B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

15

[0056] Wasserlösliche Konzentrate werden beispielsweise erhalten, indem der Wirkstoff A) und/oder das Tensid B) in Wasser oder in einem mit Wasser mischbaren Solvens gelöst wird und gegebenenfalls mit weiteren Hilfsstoffen wie wasserlöslichen Tensiden versetzt wird.

20

[0057] Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes A) und/oder des Tensids B) mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

25

[0058] Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch NaB-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls unter Zusatz von Tensid B) verschiedener Tenside, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

30

[0059] Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls von Tensid B) verschiedenen Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

35

[0060] Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes A) und/oder Tensids B) auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe A) und/oder Tenside B) in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden.

40

[0061] Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprührocknung, Wirbelpfannen-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

45

[0062] Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z. B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

50

[0063] Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z. B. G. C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J. D. Freyer, S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

55

[0064] Die erfundungsgemäßen herbiziden Mittel enthalten in der Regel 0,01 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I).

60

[0065] In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen und gegebenenfalls Tensiden B). Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

65

[0066] Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Hilfsstoffe wie Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Adjuvants wie Mineral- oder Pflanzenöle und deren Derivate, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

70

[0067] Die erfundungsgemäßen herbiziden Mittel lassen sich durch übliche Verfahren herstellen, z. B. durch Vermischen der Komponenten mit Hilfe von Rührern, Schütteln oder (statischen) Mischern.

65

[0068] Eine bevorzugte Ausführungsvariante dieser Erfindung besteht darin, daß Formulierungen, die Verbindungen der Formel (I) enthalten, im Spritztank mit Tensiden B) und/oder deren Formulierungen gemischt werden. Die Verbin-

- dungen der Formel (I) lassen sich hierzu beispielsweise auf Basis von Kaolin als wasserdispergierbare Granulate formulieren, wobei der Gehalt an Verbindungen der Formel (I) in weiten Bereichen zwischen 0,01 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 80 Gew.-%, schwanken kann. Diese Formulierungen können neben den Verbindungen der Formel (I) weitere agrochemische Wirkstoffe, wie Safener enthalten, z. B. in einem Gehalt 0,1–50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–40 Gew.-%. Die Tenside B) können als Reinsubstanzen oder in formulierter Form, vorzugsweise als flüssiges Produkt wie wasserlösliche Konzentrate oder emulgierbare Konzentrate, zugesetzt werden.
- [0069] Fertigformulierungen können erhalten werden, indem z. B. emulgierbare Konzentrate oder Öldispersionen aus Verbindungen der Formel (I), Tensiden B) und weiteren Hilfsstoffen hergestellt werden. In den Fertigformulierungen kann der Gehalt an Verbindungen der Formel (I) in weiten Bereichen schwanken und beträgt im allgemeinen zwischen 0,01 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 60 Gew.-%. Der Gehalt an Tensiden B) kann ebenfalls in weiten Bereichen schwanken und beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 80 Gew.-%, in der Regel zwischen 5 und 50 Gew.-%. Schließlich können die Fertigformulierungen auch weitere agrochemische Wirkstoffe wie Safener enthalten, z. B. in einem Gehalt von 0,01–60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–40 Gew.-%.
- [0070] Die Formulierungen können gegebenenfalls Hilfsstoffe wie Lösungsmittel enthalten, z. B. aromatische Lösungsmittel wie Xylole oder Aromatengemische aus der Solvesso®-Reihe wie Solvesso® 100, Solvesso® 150 oder Solvesso® 200 von Exxon; alphatische oder isoparaffinische Lösemittel wie Produkte aus der Exxol®-D- bzw. Isopur®-Reihe von Exxon; Öle pflanzlicher oder tierischer Herkunft sowie deren Derivate, wie Rapsöle oder Rapsöl-methylester; Ester wie Butyl-Acetat; Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan. Der Lösungsmittelgehalt beträgt bevorzugt 1–95 Gew.-%, besonders bevorzugt 5–80 Gew.-%. Weitere geeignete Hilfsstoffe sind z. B. Emulgatoren (bevorzugter Gehalt: 0,1–10 Gew.-%), Dispergatoren (bevorzugter Gehalt: 0,1–10 Gew.-%) und Verdicker (bevorzugter Gehalt: 0,1–5 Gew.-%), sowie gegebenenfalls Stabilisatoren wie Entschäumer, Wasserfänger, Säurefänger und Kristallisationsinhibitoren.
- [0071] Der Einsatz der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kann im Vor- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen, z. B. durch Spritzung. Durch den Einsatz der Mischungen kann der zur Unkrautbekämpfung notwendige Präparateaufwand wesentlich reduziert werden.
- [0072] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside B) werden in der Regel zusammen mit dem bzw. den Verbindungen A) oder unmittelbar hintereinander ausgebracht, vorzugsweise in Form einer Spritzbrühe, welche die Tenside B) und die Verbindungen A) in wirksamen Mengen und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel enthält. Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser und/oder einem Öl, z. B. einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff wie Kerosin oder Paraffin hergestellt. Dabei können die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel als Tankmischung oder über eine "Fertig-Formulierung" realisiert werden.
- [0073] Das Gewichtsverhältnis von Verbindungen A) zu Tensid B) kann in einem weiten Bereich variieren und hängt z. B. von der Wirksamkeit des Herbizids. In der Regel ist es im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 5000, vorzugsweise 4 : 1 bis 1 : 2000.
- [0074] Die Aufwandmengen der Verbindung(en) der Formel (I) liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 500 g AS/ha (AS = Aktivsubstanz, d. h. Aufwandmenge bezogen auf den aktiven Wirkstoff), bevorzugt zwischen 0,5 und 200 g ai/ha. Die Aufwandmengen an Tensiden B) liegen im allgemeinen zwischen 1 und 5000 g Tensid/ha, bevorzugt werden 10 und 2000 g Tensid/ha.
- [0075] Die Konzentration der erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside B) ist in einer Spritzbrühe in der Regel von 0,05 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% Tensid.
- [0076] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaat-, Vorauflauf oder Nachauflaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.
- [0077] Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z. B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf Seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.
- [0078] Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z. B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon und Sida auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsiun, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.
- [0079] Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z. B. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls hervorragend bekämpft.
- [0080] Werden die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auftauen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.
- [0081] Bei Applikation der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumssstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.
- [0082] Obgleich die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen z. B. zweikeimblättriger Kulturen wie Soja, Baumwolle, Raps, Zuckerrüben, insbesondere Soja, oder Gramineen-Kulturen wie Weizen, Gerste, Roggen, Reis oder Mais, nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus

diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.

[0083] Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z. B. durch Auslösen von Desikation und Wuchsstauung eingesetzt werden. Des Weiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

[0084] Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

[0085] Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Mittel als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

[0086] Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

[0087] Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel als Herbizide zur Bekämpfung von Schadpflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen, wobei die Pflanzenkulturen auch transgene Pflanzenkulturen sein können.

[0088] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können auch nicht-selektiv zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses eingesetzt werden, z. B. an Wegrändern, Plätzen, Industrieanlagen oder Eisenbahnanlagen.

[0089] Aufgrund der relativ geringen Aufwandmenge der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel ist deren Verträglichkeit in aller Regel schon sehr gut. Insbesondere wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen eine Senkung der absoluten Aufwandmenge erreicht, verglichen mit der Einzelanwendung eines herbiziden Wirkstoffs.

[0090] Um die Verträglichkeit und/oder Selektivität der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gewünschtenfalls noch zu steigern kann es von Vorteil sein, diese gemeinsam in Mischung oder zeitlich getrennt nacheinander zusammen mit Safenern oder Antidots anzuwenden.

[0091] Als Safener oder Antidots für die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in Frage kommende Verbindungen sind z. B. aus EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806 (US-A-4,891,057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951) und den internationalen Patentanmeldungen PCT/EP 90/01966 (WO-91108202) und PCT/EP 90102020 (WO-911078474) und dort zitierte Literatur bekannt oder können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Weitere geeignete Safener kennt man aus EP-A-94 349 (US-A-4,902,304), EP-A-191 736 (US-A-4,881,966) und EP-A-0 492 366 und der dort zitierten Literatur.

[0092] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die herbiziden Mittel der vorliegenden Erfindung daher einen zusätzlichen Gehalt an C) einer oder mehrerer Verbindungen, die als Safener oder Antidots wirken.

[0093] Bevorzugte Antidots oder Safener oder Gruppen von Verbindungen, die sich als Safener oder Antidots in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln eignen, sind unter anderem:

- a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (Mefenpyr-diethyl, Verbindung C1-1) und verwandte Verbindungen, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 91/07874 (PCT/EP 90102020) beschrieben sind;
- b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 333 131 und EP-A-0 269 806 beschrieben sind;
- c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-6, Fenchlorazol-ethyl) und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-0 174 562 und EP-A-0 346 620);
- d) Verbindungen vom Typ der Dichlorbenzyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966) beschrieben sind;

# DE 100 29 165 A 1

- 5 e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxyessigsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (Cloquintocet-mexyl, C2-1), (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (C2-2),  
(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-4-allyl-oxy-butylester (C2-3),  
(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-1-allyl-oxy-prop-2-ylester (C2-4),  
(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureethylester (C2-5),  
(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäuremethylester (C2-6),  
(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureallylester (C2-7).  
10 (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (C2-8), (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (C2-9) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und EP-A-0 191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind;
- 15 f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäurediallyester, (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäuremethylethylester und verwandte Verbindungen wie sie in der deutschen Patentanmeldung EP-A-0 582 198 beschrieben und vorgeschlagen worden sind;
- 20 g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxycarbonsäure bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoësäure(ester) (Dicamba);  
h) Verbindungen vom Typ der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Isoxadifenethyl, C3-1);  
i) Verbindungen, die als Safener z. B. für Reis bekannt sind wie Fenclorim (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 511–512), Dimepiperate (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 404–405), Daimuron (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 330), Cumyluron (= 3-(2-Chlorphenylimethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, JP A-60/087254), Methoxyphenon (= 3,3-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, CSB (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol, CAS-Reg. Nr. 54091-06-4).

[0094] Die genannten Verbindungen sind außerdem zumindest teilweise in der EP-A-0 640 587 beschrieben, auf die hiermit zu Offenbarungszwecken Bezug genommen wird.

30 j) Eine weitere wichtige Gruppe von als Safenern und Antidotum geeignete Verbindungen ist aus der WO 95107897 bekannt.

[0095] Die Safener (Antidote) der vorstehenden Gruppen a) bis j) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim Einsatz der herbiziden Mittel gemäß der Erfindung in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit der Herbicide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen; Hierdurch kann das Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel erheblich erweitert werden und insbesondere ist durch die Verwendung von Safenern der Einsatz von Kombinationen möglich, die bislang nur beschränkt oder mit nicht ausreichendem Erfolg eingesetzt werden konnten, d. h. von Kombinationen, die ohne Safener in niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung zu nicht ausreichender Kontrolle der Schadpflanzen führten.

[0096] Die herbiziden Mittel gemäß der Erfindung und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tankmisch-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener : Herbizid (Verbindung(en) der Formel (I)) kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 100 bis 100 : 1, insbesondere von 1 : 10 bis 10 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid(en) und Safener(n) sind üblicherweise vom Typ des herbiziden Mittels und/oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig. Die Safener vom Typ C) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder zusammen mit der Herbizidmischung vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden.

50 [0097] Voraufbauphase schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit der Herbizidmischung. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

[0098] Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 1 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 kg Wirkstoff je Hektar. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine herbizid wirksame Menge des erfindungsgemäßen herbiziden Mittels auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche ausgebracht wird.

60 [0099] Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist die Ausbringung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in Form von Tankmischungen, wobei die Einzelkomponenten, z. B. in Form von Formulierungen, gemeinsam im Tank mit Wasser oder einem Öl gemischt werden und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird. Da die Kulturpflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen Kombinationen bei gleichzeitig sehr hoher Kontrolle der Schadpflanzen ausgesprochen gut ist, können diese als selektiv angesehen werden. In bevorzugter Verfahrensabwandlung werden herbizide Mittel daher zur selektiven Bekämpfung unerwünschter Pflanzen eingesetzt.

65 [0100] Die Ausbringung der herbiziden Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser und/oder Öl als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 0,5–4000, vorzugsweise 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sog. Low-Volume- und Ultra-Low-Volumen-Verfahren (ULV) ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von Granulaten und Mikrogranulaten.

# DE 100 29 165 A 1

[0101] Eine bevorzugte Verwendung betrifft den Einsatz von herbiziden Mitteln, die Gehalte von A)- und B)-Komponenten in einer synergistisch wirksamen Menge aufweisen. Zur Erfindung gehören auch Mischungen von einem oder mehreren Kombinationspartnern A), vorzugsweise A1, A2, A3 und/oder A4 und einem oder mehreren Kombinationspartnern B), gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Safenern C). 5

[0102] Als bevorzugte Beispiele für die erfundungsgemäßen herbiziden Mittel seien folgende Kombinationen von A1, A2, A3 und/oder A4 mit Tensiden B) genannt, ohne daß dadurch eine Einschränkung auf die explizit genannten Kombinationen erfolgen soll:

A1 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B105 (siehe Tabelle 1)

A2 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B105 (siehe Tabelle 1) 10

A3 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B105 (siehe Tabelle 1)

A4 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B105 (siehe Tabelle 1)

[0103] In den aufgeführten Kombinationen kann der Einsatz eines Safeners Vorteile bieten, da hierdurch mögliche Schäden an der Kulturpflanze, die durch die Herbizide A) oder andere herbizid wirksame Wirkstoffe entstehen können, 15 verringert werden können.

[0104] Daneben können in den herbiziden Mitteln der vorliegenden Erfahrung zur Abrundung der Eigenschaften, im allgemeinen in untergeordneten Mengen, zusätzlich einer, zwei oder mehrere von der Komponente A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe (z. B. Herbizide, Insektizide oder Fungizide) enthalten sein. 20

[0105] Damit ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten, mehrere Wirkstoffe miteinander zu kombinieren und gemeinsam zur Bekämpfung von Schadpflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen einzusetzen, ohne vom Gedanken der Erfahrung abzuweichen. 25

[0106] Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei gemeinsamer Anwendung von Verbindungen der Formel (I) mit einem oder mehreren Tensiden B) eine ausgezeichnete herbizide Wirkung erzielt wird. Dabei ist die Wirkung der erfundungsgemäßen herbiziden Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform stärker als die Wirkung der eingesetzten Einzelkomponenten bei alleiniger Anwendung. 30

[0107] Diese Effekte erlauben unter anderem eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, die Schließung von Wirkungslücken, auch hinsichtlich resisterter Arten, eine schnellere und sicherere Wirkung, eine komplette Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer oder wenigen Applikationen, und eine Ausweitung des Anwendungszeitraumes. 35

[0108] Die genannten Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch die erfundungsgemäßen Kombinationen bezüglich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen. Darüberhinaus gestatten die erfundungsgemäßen Kombinationen in hervorragender Weise die Bekämpfung ansonsten resisterter Schadpflanzen.

## Beispiele

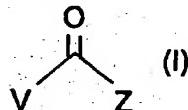
[0109] Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern wurden in Plastiktöpfen in sandigem Lehm Boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat wurden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfundungsgemäßen Mittel wurden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600–800 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wurde die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die erfundungsgemäßen Mittel weisen eine gute herbizide Wirksamkeit gegen wirtschaftlich wichtige Schadpflanzen auf. 40

[0110] Beispielsweise wird die Wirkung von Sulcotrione (200 g/ha) durch Kombination mit einem Tensid wie Genapol X 150, Genapol X 200, Sapogenat T 130, Sapogenat T 200, Sapogenat T 300, Sapogenat T 400, Sapogenat T 500 oder Genapol O 200 bei Aufwandmengen von z. B. 50 g/ha, 100 g/ha, 300 g/ha und 500 g/ha deutlich erhöht im Vergleich z. B. zur Applikation von Sulcotrione ohne Tensid oder mit einem Tensid mit niedrigem Gehalt an Ethylenoxideinheiten wie Genapol X 060 (6 Ethylenoxideinheiten). 45

## Patentansprüche

### 1. Herbizides Mittel, enthaltend

A) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I)

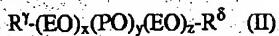


worin V ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclrest oder ein Rest  $-\text{CR}^{\alpha}-\text{CR}^{\beta}\text{R}^{\beta 1}$  ist, worin  $\text{R}^{\alpha}$  und  $\text{R}^{\beta}$  gleich oder verschieden  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Reste sind, die miteinander einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können, und  $\text{R}^{\beta 1}$  OH oder ein  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenstoffhaltiger Rest ist, und Z ein unsubstituierter oder substituierter Arylrest ist und 55

B) eines oder mehrere Tenside, enthaltend als Strukturelement mindestens 10 Alkylenoxideinheiten. 60

# DE 100 29 165 A 1

2. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente B) eines oder mehrere Tenside der allgemeinen Formel (II)



5        worin

EO eine Ethylenoxideinheit bedeutet,

PO eine Propylenoxideinheit bedeutet,

x eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeutet,

y eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet,

z eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet,

wobei die Summe (x + y + z)  $\geq 10$  und  $\leq 150$  ist, und

10       $R'OH$ , einen unsubstituierten oder substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen O-Acylrest oder NR<sup>I</sup>R<sup>II</sup> oder [NR<sup>I</sup>R<sup>II</sup>R<sup>III</sup>]<sup>Φ</sup>X<sup>⊖</sup> bedeuten, worin R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup> und R<sup>III</sup> gleich oder verschieden H oder einen unsubstituierten oder substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der optional über eine Gruppe (EO)<sub>w</sub>, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, gebunden sein kann, und X<sup>⊖</sup> ein Anion ist, und

15      R<sup>δ</sup>H, einen unsubstituierten oder substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest, einen Acylrest oder NR<sup>I</sup>R<sup>II</sup> oder [NR<sup>I</sup>R<sup>II</sup>R<sup>III</sup>]<sup>Φ</sup>X<sup>⊖</sup> bedeuten, worin R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup> und R<sup>III</sup> gleich oder verschieden H oder einen unsubstituierten oder substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der optional über eine Gruppe (EO)<sub>w</sub>, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, gebunden sein kann, und X<sup>⊖</sup> ein Anion ist.

20      3. Herbizides Mittel nach Anspruch 1 oder 2, zusätzlich enthaltend eine oder mehrere weitere Komponenten aus der Gruppe enthaltend agrochemische Wirkstoffe anderer Art, im Pflanzenschutz übliche Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel.

25      4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen, worin das herbizide Mittel, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, im Vorauflauf, Nachlauf oder im Vor- und Nachlauf auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

30      5. Verfahren nach Anspruch 4 zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen.

6        6. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 3 definierten herbiziden Mittels zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

35      7. Verfahren zur Herstellung eines herbiziden Mittels, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verbindung(en) der Formel (I) mit einem oder mehreren Tensiden B) gemischt werden.

40      8. Verfahren gemäß Anspruch 7, worin die Komponenten A) und B) im Tankmischverfahren mit Wasser und/oder einem Öl gemischt werden

35

40

45

50

55

60

65